

02

## $4f^n - 4f^{n-1}d$ — переходы в оптических спектрах трис(1,2,4-трифенилциклопентадиенильных)-комплексов трехвалентных лантанидов

© Л.Н. Пунтус<sup>1</sup>, Е.А. Вараксина<sup>2</sup>, К.А. Лысенко<sup>3,4</sup>, Д.М. Ройтерштейн<sup>4,5</sup>

<sup>1</sup> Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, 141190 Фрязино, Московская обл., Россия

<sup>2</sup> Физический институт им. П.М. Лебедева РАН, 11999 Москва, Россия

<sup>3</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991 Москва, Россия

<sup>4</sup> Высшая школа экономики, 101000 Москва, Россия

<sup>5</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, 119071 Москва, Россия

e-mail:ladapuntus@gmail.com

Поступила в редакцию 23.11.2022 г.

В окончательной редакции 14.01.2023 г.

Принята к публикации 16.01.2023 г.

Трис-комплексы ионов  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ ), содержащих трифенилзамещенные циклопентадиенильные лиганды, изучены методами оптической спектроскопии. В спектрах фотолюминесценции исследованных соединений наблюдаются свечение, соответствующее излучательным межконфигурационным  $5d-4f$ -электронным переходам, а также слабые узкие линии внутриконтинуальных  $4f-4f$ -переходов в случае соединения иона  $\text{Pr}^{3+}$ . Обнаружено, что величина кристаллического поля, образованного трифенилзамещенными циклопентадиенильными лигандами, сравнима по силе со случаем сульфидов, и, как следствие, люминесценция красного цвета наблюдается для соединения иона  $\text{Ce}^{3+}$ . Квантовый выход фотолюминесценции соединения церия составил 20%.

**Ключевые слова:**  $5d-4f$ -люминесценция, поле лигандов, квантовый выход фотолюминесценции, ионы  $\text{Ln}^{3+}$ , циклопентадиенильные лиганды.

DOI: 10.21883/OS.2023.04.55558.78-22

### Введение

Последние два десятилетия отмечены значительным ростом использования редкоземельных элементов (РЗЭ) в новых технологиях практически во всех секторах экономики [1]. Неорганические соединения, активирование ионами  $\text{Ln}^{3+}$ , так же, как и молекулярные комплексы лантанидов, используются для различных применений. В частности, внутриконтинуальные  $4f-4f$ -переходы используются в люминесцентных устройствах на основе неорганических соединений, таких как флуоресцентные лампы, электронно-лучевые трубки и лазеры [2], тогда как молекулярные комплексы находят применение в биологии, медицине, катализе, оптике и материаловедении [3]. Время затухания люминесценции излучающих  $4f$ -уровней обычно находится в диапазоне 10–50 ns в случае ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Pr}^{3+}$  и в диапазоне 0.2–2 ms в случае ионов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ . Энергии многочисленных  $4f$ -уровней лантанидов можно найти на диаграмме Дике [4] вплоть до энергий  $40\,000\text{ см}^{-1}$ . Недавно эта диаграмма была расширена до области вакуумного ультрафиолета [5]. Однако если мы посмотрим на количество данных о межконфигурационных  $5d-4f$ -переходах, то сможем

найти существенно меньше информации и совсем незначительное ее количество в случае межконфигурационных  $5d-4f$ -переходов для молекулярных комплексов лантанидов. Вопреки глубокому пониманию природы  $4f-4f$ -переходов знаний о  $4f^n-4f^{n-1}d$ -переходах недостаточно.

Циклопентадиенильные (Ср) лиганды являются одними из самых распространенных в металлоорганической химии благодаря их активному использованию для получения комплексов лантанидов, выступающих в качестве катализаторов, но фотофизические свойства комплексов лантанидов с производными Ср практически не изучены. Одной из причин этого является преобладание в дизайне ярко люминесцирующих соединений лантанидов традиционного подхода — использование различных  $\sigma$ -связанных „антенных“ лигандов.

В течение последних нескольких лет мы активно занимаемся направленным дизайном соединений лантанидов, содержащих  $\pi$ -связанные „антенные“ лиганды на основе производных циклопентадиенила вместе с детальным анализом процессов передачи энергии в них [6–8]. Ранее с помощью квантово-химических расчетов было показана

но, что кристаллическое поле, образованное тремя дифенилзамещенными Ср лигандами, приводит к сильному понижению энергии  $5d_z^2$ -орбитали иона лантанида [6]. Такое существенное понижение энергии  $5d$ -уровня и, как следствие, участие разрешенных межконфигурационных  $5d-4f$ -переходов в процессах сенсбилизации люминесценции иона лантанида должно приводить к неожиданным оптическим свойствам. И действительно, для бис-комплекса тербия, содержащего дифенилзамещенные Ср лиганды, был получен высокой квантовый выход фотолюминесценции (ФЛ) (50%), тогда как времена жизни для  $4f-4f$ -переходов оказались короткими (0.35 ms). Поэтому нами был выбран трифенилзамещенный Ср лиганд как система, обеспечивающая дальнейшее понижение энергии  $4f^{n-1}5d$ -уровней.

Поскольку энергии  $5d$ -состояний чрезвычайно чувствительны к окружению иона, достаточно сильное поле Ср лиганда может быть эффективным инструментом для повышения эффективности сенсбилизации люминесценции иона Ln за счет  $f-d$ -переходов.

В рамках настоящей работы мы представляем результаты, полученные для трис-комплексов, содержащих трифенилзамещенные Ср лиганды, для которых методами оптической спектроскопии впервые обнаружены  $4f^n-4f^{n-1}d$ -переходы. Также показано, что кристаллическое поле, образованное тремя трифенилзамещенными Ср лигандами, по своей силе воздействия на  $4f^{n-1}5d$ -уровни ионов лантанидов сравнимо с одним из самых сильных из известных для неорганических соединений полей — полей в сульфидах.

## Объекты и методы

Поликристаллические образцы состава  $\{[\text{Ph}_3\text{C}_5\text{H}_2]_3\text{LnCl}\}^-[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$ , Ln = La (1), Ce (2), Pr (3),  $\text{Ph}_3\text{C}_5\text{H}_2$  — 1,2,4-трифенилциклопентадиенил, THF — тетрагидрофуран (схема 1) были синтезированы по методике [6].

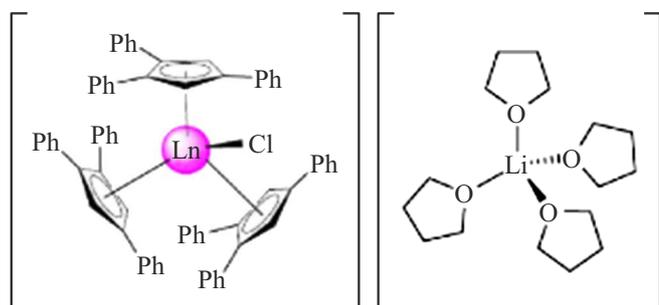


Схема 1

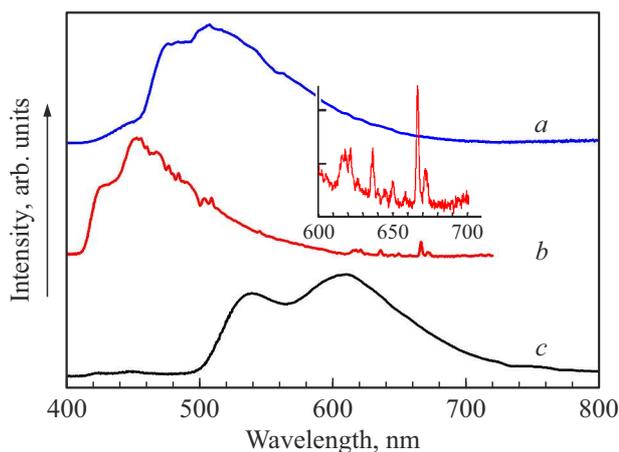
Стерически перегруженные трис(1,2,4-трифенилциклопентадиенильные)-комплексы лантанидов характеризуются локальной симметрией  $C_3$  комплексного аниона. Ось третьего порядка проходит через линию связи Ln—Cl, и три лиганда оказываются фактически эквивалентными. При этом катион  $\text{Li}(\text{THF})_4^+$  полностью

экранирован молекулами тетрагидрофурана, и в кристалле не наблюдается укороченных контактов катион-анион.

Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции измерены на спекрофлуориметре Fluorolog FL3-22 производства Horiba-Jobin-Yvon. Для оптического возбуждения использовалась ксеноновая лампа мощностью 450 W, излучающая в диапазоне 250–800 nm. Фотоумножитель R-928 чувствителен в спектральном диапазоне 250–850 nm и работает в режиме счета фотонов. Необходимые длины волн возбуждения и регистрации люминесценции выделялись соответствующими монохроматорами, ширина полосы пропускания которых могла быть задана в диапазоне 0.1–14 nm. Полученные соединения являются гигроскопичными и неустойчивыми на воздухе, поэтому они были помещены в кварцевые ампулы и запаяны. Диаметр используемых ампул 0.5 cm. При низкотемпературных измерениях (77 K) ампула с образцом помещалась в кварцевый азотный криостат.

Времяразрешенные измерения люминесценции также проводились на приборе Fluorolog FL3-22. В качестве источника импульсного оптического возбуждения использовалась ксеноновая лампа-вспышка с длительностью импульса порядка нескольких микросекунд. Характерное время затухания аппаратной функции, имеющей вид одной убывающей экспоненты, составляет примерно 10 ns. Для измерения кинетических зависимостей был выбран метод временного стробирования, позволяющий измерять времена жизни длительностью примерно от 10 ns до секунд. Также использовался набор короткоимпульсных диодных источников света (DeltaLED, спектральный диапазон 260–400 nm с шагом 20 nm). Диапазон измеряемых времен жизни люминесценции 5 ns–0.5 s, реализация методами коррелированного счета фотонов (TCSPC) и прямого наблюдения спада интенсивности люминесценции.

Абсолютный квантовый выход ФЛ измеряли абсолютным методом Вригтона [9–11] с помощью интегрирующей сферы G8 производства GMP (General microtechnology & photonics, Switzerland), установленной на спекрофлуориметр Fluorolog FL3-22. Такая конфигурация прибора позволяет измерять квантовый выход ФЛ образцов при комнатной температуре в спектральном диапазоне возбуждения 300–800 nm и люминесценции 360–850 nm с использованием фотоумножителя R-928. Внутренняя поверхность сферы покрыта диффузно отражающим материалом — спектралоном Spectralon SRS-99, который отражает 99% падающего света в спектральном диапазоне 400–1700 nm. Калибровка спектральной зависимости диффузного отражения сферы и чувствительности фотоумножителя была проведена с использованием калиброванной кварцевой галогенной лампы накаливания мощностью 45 W производства Oriel. Каждый образец измеряли три раза при слегка отличающихся экспериментальных условиях. Экспериментальная ошибка  $\pm 10\%$ .

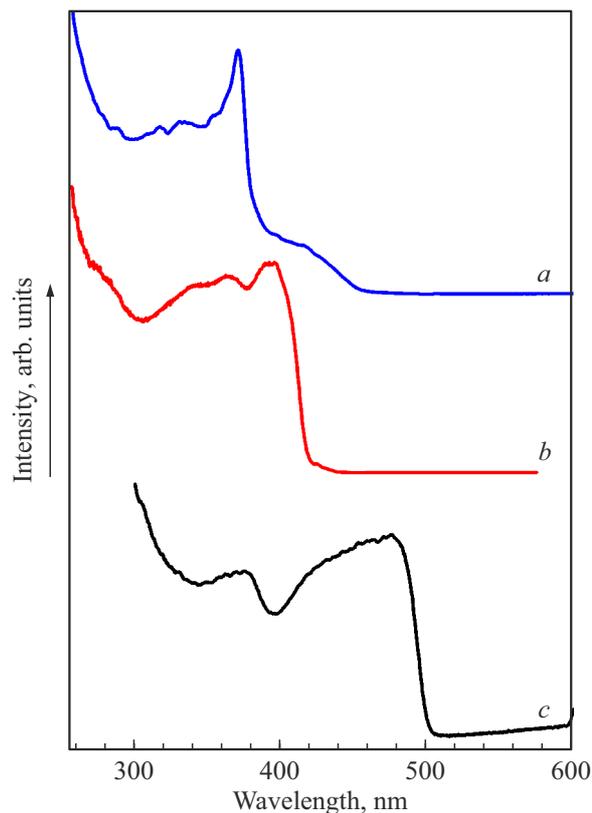


**Рис. 1.** Спектры ФЛ поликристаллических образцов соединений **1** ( $\text{La}^{3+}$ , *a*), **2** ( $\text{Pr}^{3+}$ , *b*) и **3** ( $\text{Ce}^{3+}$ , *c*), измеренные при возбуждении  $\lambda_{\text{воз}} = 270 \text{ nm}$  при температуре 77 К. На вставке представлена часть спектра люминесценции, полученная при более высоком спектральном разрешении.

## Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены спектры ФЛ, измеренные при возбуждении УФ лампой с  $\lambda_{\text{воз}} = 370 \text{ nm}$  при 77 К. В представленных спектрах наблюдаются широкие полосы с максимумами 480 и 505  $\text{nm}/20\,833$  и  $19\,800 \text{ cm}^{-1}$  (соединение **1**), 430 и 450  $\text{nm}/23\,256$  и  $22\,222 \text{ cm}^{-1}$  (соединение **2**) и 540 и 610  $\text{nm}/18\,520$  и  $16\,393 \text{ cm}^{-1}$  (соединение **3**). Полосы, наблюдаемые в случае соединения **1** (ион  $\text{La}^{3+}$ ), вызваны флюоресценцией трифенилзамещенного Ср лиганда. Полосы в области 420–460  $\text{nm}$ , наблюдаемые в спектре ФЛ соединения **2** (ион  $\text{Pr}^{3+}$ ), относятся к межконфигурационным  $5d-4f$ -переходам [12,13]. Они являются переходами с нижайшего возбужденного  $4f^15d^1$ -состояния на  $^3H_J$ - и  $^3F_J$ -мультиплеты основной  $4f^2$ -электронной конфигурации ( $4f^15d^1 \rightarrow 4f^2$ ) ионов  $\text{Pr}^{3+}$ . Кроме того, в этом соединении также зарегистрированы узкие полосы, связанные с внутрiconфигурационными  $4f-4f$ -переходами иона  $\text{Pr}^{3+}$ . Идентификация наблюдаемых  $4f^2 \rightarrow 4f^2$ -переходов проведена на основе известной диаграммы Дике (рис. 1, вставка). Следует отметить более низкую интенсивность переходов с уровня  $^3P_0$  (485  $\text{nm}$ ) относительно излучательных переходов с уровня  $^1D_2$  (600  $\text{nm}$ ), что, вероятно, связано с процессами многофононной релаксации на мультиплет  $^1D_2$ .

Для соединения **3** наблюдается люминесценция в виде двух полос с максимумами при 560 и 610  $\text{nm}$ . Эти два максимума соответствуют основному дублету иона  $\text{Ce}^{3+}$ , а именно переходам  $5d^1-4f^1$  ( $^2F_{5/2}$ ) и  $5d^1-4f^1$  ( $^2F_{7/2}$ ). Разность энергий этих двух уровней  $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$  обусловлена спин-орбитальным взаимодействием в кристаллическом поле [14]. Аналогичная широкая полоса люминесценции иона церия с максимумом 620  $\text{nm}$  наблюдалась в комплексах с азоллизамещенными



**Рис. 2.** Спектры возбуждения люминесценции соединений **1** ( $\text{La}^{3+}$ , *a*), **2** ( $\text{Pr}^{3+}$ , *b*) и **3** ( $\text{Ce}^{3+}$ , *c*), измеренные при температуре 77 К.

теофенолатами [15]. Из литературы известно, что в сульфиде состава  $\text{Lu}_2\text{S}_3$ , активированного ионами  $\text{Ce}^{3+}$ , эти переходы наблюдаются при аналогичных энергиях (600  $\text{nm}/16\,600 \text{ cm}^{-1}$ ), тогда как в соединениях состава  $\text{LiYF}_4$  энергия этого дублета составляет 310  $\text{nm}$  ( $32\,300 \text{ cm}^{-1}$ ) [16]. Таким образом, кристаллическое поле, образованное тремя трифенилзамещенными Ср лигандами по своей силе воздействия на  $4f^{n-1}5d$ -уровни ионов лантанидов сравнимо с одним из самых сильных из известных для неорганических соединений полей — полей в сульфидах.

Спектры возбуждения люминесценции соединений **1–3**, измеренные при  $\lambda_{\text{рег}} = 505$ , 450 и 610  $\text{nm}$  соответственно, представлены на рис. 2. Полученные спектры содержат ряд широких полос в области 270–500  $\text{nm}$ . В спектре возбуждения соединения **1** наблюдается интенсивная полоса с максимумом 370  $\text{nm}$  и низкочастотным плечом с максимумом 410  $\text{nm}$ . Основываясь на полученных ранее данных о структуре и оптических спектрах ряда соединений  $\text{Ln}^{3+}$ , содержащих полифенилзамещенные Ср, указанная интенсивная полоса относится  $\pi-\pi^*$ -переходам фенильных колец, в то время как плечо — это полоса внутрелигандного переноса заряда (Intraligand charge transfer — ILCT) [7]. В спектре возбуждения

соединения **2** можно выделить отмеченную выше полосу 370 nm, тогда как для соединения **3** кроме полосы 370 nm еще наблюдаются полосы 420 и 480 nm. Таким образом, в спектрах возбуждения люминесценции можно выделить четыре группы. Во-первых, самые высокочастотные и интенсивные полосы с максимумом 250 nm, относящиеся к  $\pi-\pi^*$ -переходам незамещенного Sr кольца. Во-вторых, полосы в области 370 nm, соответствующие  $\pi-\pi^*$ -переходам фенильных групп Sr кольца. Необходимо отметить, что форма и интенсивность полос в этой области сильно зависят от копланарности фенильных колец и Sr кольца. В-третьих, менее интенсивные полосы в области 420 nm, обусловленные внутрiligандным переносом заряда. Природа возникновения этого состояния переноса заряда становится понятнее при учете тех факторов, что рассматриваемые лиганды характеризуются стерической перегруженностью, что приводит к различным углам разворота фенильных колец по отношению к центральному Sr кольцу. Это, в свою очередь, приводит к различному сопряжению между ароматическими фрагментами и, как результат, к наличию внутримолекулярного переноса заряда. Четвертая группа — полосы 390 и 480 nm, наблюдаемые в случае соединений ионов  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  соответственно и относящиеся к  $4f \rightarrow 5d$ -переходам. Согласно литературным данным, энергия  $4f \rightarrow 5d$ -перехода для иона  $\text{Pr}^{3+}$  выше, чем для иона  $\text{Ce}^{3+}$  [17]. Так, в случае  $\text{CsCdBr}_3$ , активированного ионами  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$ , энергия  $4f \rightarrow 5d$ -перехода равна 38 250 и 26 010  $\text{nm}^{-1}$  соответственно. В исследованных нами соединениях указанная тенденция достаточно хорошо выполняется (25 640 и 20 830  $\text{cm}^{-1}$ ).

Кинетика затухания ФЛ комплекса церия могла быть аппроксимирована моноэкспоненциальным законом, и рассчитанное время затухания люминесценции для  $5d-4f$ -перехода в ионе  $\text{Ce}^{3+}$  составило 110 ns. Абсолютный квантовый выход ФЛ, измеренный с помощью интеграционной сферы при  $\lambda_{\text{воз}} = 340 \text{ nm}$ , составил 1% для соединения празеодима и 21% для соединения церия.

## Выводы

Известно, что положения  $4f^{n-1}5d$ -уровней гораздо больше зависят от взаимодействия с кристаллическим полем, чем  $4f^n$ -уровней. Это обусловлено сильным взаимодействием  $5d$ -электрона с соседними анионными лигандами в соединении. Основываясь на анализе экспериментальных данных, показано, что кристаллическое поле, образованное тремя трифенилзамещенными производными Sr, по своей силе воздействия на  $4f^{n-1}5d$ -уровни ионов лантанидов сравнимо с одним из самых сильных из известных для неорганических соединений полем — полем в сульфидах. Давно показано, что по энергии  $5d$ -уровня иона  $\text{Ce}^{3+}$  в определенном соединении можно оценить положение

$4f^15d$ -уровня иона  $\text{Pr}^{3+}$  в аналогичном соединении [16]. Обычно эта энергия на 12 500  $\text{cm}^{-1}$  выше в случае иона  $\text{Pr}^{3+}$ . В исследованных соединениях наблюдается та же тенденция, но разность энергий нижайших  $4f^{n-1}5d$ -уровней ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Pr}^{3+}$  составляет 6900  $\text{cm}^{-1}$ . Необходимо отметить, что указанные в литературе разности в энергиях применимы для неорганических соединений, активированных ионами лантанидов, в то время как в настоящей работе эти разности впервые получены для молекулярных комплексов лантанидов. Более того, аналогичное соотношение справедливо для соединений, активированных ионами  $\text{Tb}^{3+}$ , где первый разрешенный  $4f^8-4f^75d$ -переход обычно находится на 14 000  $\text{cm}^{-1}$  выше по энергии, чем если бы активатором был  $\text{Ce}^{3+}$ . К сожалению, проверить эту корреляцию пока не представляется возможным, поскольку высокая стерическая перегруженность рассматриваемых комплексов не позволяет получить соединение с ионом тербия ввиду эффекта лантанидного сжатия.

Как было показано ранее путем квантово-химических расчетов, кристаллическое поле, образованное тремя лигандами, содержащими 1,3-дифенилзамещенный Sr, приводит к сильному понижению энергии  $5dz^2$ -орбитали иона лантанида [6]. Однако из-за сильного перекрытия полос в спектрах возбуждения выделить однозначно полосы, соответствующие  $4f-5d$ -переходам, ранее не удавалось. Введение третьего фенила в качестве заместителя в Sr лиганд и получение соответствующего трис-комплекса позволили впервые экспериментально выделить  $4f^n-4f^{n-1}5d$ -полосы в спектрах возбуждения люминесценции комплексов лантанидов с замещенными Sr и продемонстрировать их участие в процессах сенсibilизации люминесценции иона  $\text{Ln}^{3+}$ .

Таким образом, поскольку энергии  $5d$ -состояний чрезвычайно чувствительны к окружению лиганда, достаточно сильное поле Sr лиганда может быть эффективным инструментом для понижения энергии межконфигурационных  $f-d$ -переходов и, как следствие, для их вовлечения в процессы сенсibilизации люминесценции иона лантанида с целью повышения ее эффективности. Этот результат представляет большой интерес для дальнейшей разработки комплексов лантанидов на основе полифенилзамещенного Sr для различных оптических применений.

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] S.K. Ritter. Chem. Eng. News, **95**, 30 (2017).
- [2] S. Shionoya, W.M. Yen. *Phosphor Handbook* (CRC Press, NY, 1999).
- [3] J.-C. G. Bünzli. Trends Chem., **1**, 751 (2019).
- [4] G.H. Dieke. *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals* (Wiley-Interscience, 1968).  
DOI: 10.1119/1.1976350
- [5] A. Meijerink, R.T. Wegh. Mater. Sci. Forum., **11**, 315 (1999).
- [6] D.M. Roitershtein, L.N. Puntus, A.A. Vinogradov, K.A. Lyssenko, M.E. Minyaev, M.D. Dobrokhodov, I.V. Taidakov, E.A. Varaksina, A.V. Churakov, I.E. Nifant'ev. Inorg. Chem., **57**, 10199 (2018).  
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b01405
- [7] K.A. Vinogradov, P.D. Komarov, L.N. Puntus, I.V. Taydakov, K.A. Lyssenko, I.E. Nifant'ev, E.V. Varaksina, D.M. Roitershtein. Inorg. Chim. Acta., **533**, 120777 (2022).  
DOI: 10.1016/j.ica.2021.120777
- [8] D.A. Bardonov, P.D. Komarov, V.I. Ovchinnikova, L.N. Puntus, M.E. Minyaev, K.A. Lyssenko, I.V. Taidakov, D.M. Roitershtein. Organometallics, **40**, 1235 (2021).  
DOI: 10.1021/acs.organomet.1c00022
- [9] M.S. Wrighton, D.S. Ginley, D.L. Morse. J. Phys. Chem., **78**, 2229 (1974). DOI: 10.1021/j100615a009
- [10] J.C. de Mello, H.F. Wittmann, R.H. Friend. Adv. Mater., **9**, 230 (1997). DOI: 10.1002/adma.19970090308
- [11] N.C. Greenham, I.D.W. Samuel, G.R. Hayes, R.T. Phillips, Y.A.R.R. Kessener, S.C. Moratti, A.B. Holmes, R.H. Friend. Chem. Phys. Lett., **241**, 89 (1995). DOI: 10.1016/0009-2614(95)00584-Q
- [12] Е.С. Трофимова, В.А. Пустоваров, А.Ф. Зацепин. Опт. и спектр., **130** (10), 1484 (2022).  
DOI: 10.21883/OS.2022.10.53617.3624-22
- [13] В.А. Пустоваров, К.В. Ивановских, Ю.Е. Хатченко, В.Ю. Иванов, М. Bettinelli, Q. Shi. ФТТ, **61**, 867 (2019).  
DOI: 10.21883/FTT.2019.05.47582.12F [V.A. Pustovarov, K.V. Ivanovskikh, Y.E. Khatchenko, V.Yu. Ivanov, M. Bettinelli, Q. Shi. Phys. Solid State, **61**, 758–762 (2019). DOI: 10.1134/S1063783419050275].
- [14] G. Blasse. A. Bril. J. Chem. Phys., **47**, 5139 (1967).
- [15] V.A. Ilichev, L.I. Silantjeva, I.D. Grishin, A.V. Rozhkov, V.A. Romyantcev, G.K. Fukin, M.N. Bochkarev. RSC Adv., **9**, 24110 (2019). DOI: 10.1039/c9ra03199e
- [16] P. Dorenbos. J. Lumin., **91**, 91 (2000). DOI: 10.1016/S0022-2313(00)00197-6
- [17] R. Demirbilek, J. Heber, S.I. Nikitin. Proc. SPIE, **4766**, 0277-786X/02 (2002).